



TITLE:

XAFS分光法によるガラス材料の構造解析

AUTHOR(S):

梅咲, 則正

CITATION:

梅咲, 則正. XAFS分光法によるガラス材料の構造解析. 京都大学化学研究所スーパーコンピュータシステム研究成果報告書 2014, 2013: 71-72

ISSUE DATE:

2014-03

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/186383>

RIGHT:

XAFS 分光法によるガラス材料の構造解析

Structural Analysis of Glass Materials by XAFS Spectroscopy

京都大学化学研究所 先端ビームナノ科学センター構造分子生物科学研究領域・梅咲則正

背景と目的

Cr を含有する酸化物固溶体は天然にも多く存在するが、これらの固溶体中における Cr イオンの存在形態は必ずしも明らかにされていない。天然に存在する酸化物固溶体の多くは、ガラス成分である SiO_2 を主成分とするシリケート固溶体であるが、これらの固溶体中で Cr イオンは 2~6 価の価数をとる可能性があり、特に価数が高い場合にはその近傍に酸素イオンを伴って錯イオンを形成することから、同一相中でも酸化状態によっては複雑な配位構造を持つことが予想される。また、Cr を固溶した化合物からは、Cr イオンが 6 価の状態で環境へ溶出し、生態系に悪影響を及ぼす可能性が懸念されることから、Cr イオンの化学形態ならびにその安定性を明らかにする必要がある。

本研究では、ガラス成分であるシリケート固溶体の中で最も一般に存在し、かつ 6 価 Cr イオンを固溶する可能性のある Dicalcium silicate (Ca_2SiO_4) に注目した。Dicalcium silicate は温度によって安定な結晶状態が異なり、低温では斜方晶の整然とした構造を持つ γ 相が安定であるが、高温では単斜晶の歪んだ構造を持つ β 相が安定であることが知られている。また、Cr は酸化状態によって異なる価数を取り、その近傍に多数の酸素イオンを伴うことから、化合物中へ固溶することによって結晶構造の歪みやそれに伴う Cr 配位状態の変化が生じる可能性がある。しかしながら、 Ca_2SiO_4 への Cr 固溶性に対する母相の結晶状態や雰囲気の影響は明らかではない。そこで本研究では、熱処理条件の異なる γ - Ca_2SiO_4 +Cr 固溶体試料の作製を行い、SPRING-8 を利用した XAFS 分光測定により Cr-K 吸収端近傍の XANES スペクトルを測定し、第一原理バンド計算により構造モデルを構築して、Dicalcium silicate へ固溶した Cr の電子状態や配位状態に対する精密な評価を行った。

検討内容

処理条件の異なる γ - Ca_2SiO_4 +Cr 固溶体試料の作製を行い、SPRING-8 を利用した XAFS 分光測定により Cr-K 吸収端近傍の XANES スペクトルを測定した。得られた XANES スペクトルを再現するために構造モデルを構築し、Materials Studio の CASTEP により全電子エネルギーと内殻励起スペクトルの計算を行い、実験から得られた XANES スペクトルと比較することにより、Dicalcium silicate へ固溶した Cr の電子状態や配位状態に対する精密な評価を行った。

結果と考察

γ - Ca_2SiO_4 における Cr イオンの固溶位置や価数、 γ - Ca_2SiO_4 に生成する欠陥など Cr イオンの固溶状態の解明のために、 γ - Ca_2SiO_4 の Si 位置への Cr 置換固溶を仮定し、設定した固溶モデルについて CASTEP/Materials Studio を用いた第一原理バンド計算による Cr イオンの固溶状

態の解析を行った。

図1に、SPring-8で測定を行った γ - Ca_2SiO_4 +Cr 固溶体試料のCrのK-XANESのプレッジ領域と γ - Ca_2SiO_4 のSi位置へのCr置換固溶した構造モデルのXANESスペクトル比較を示す。この図からわかるように、実測と第1原理計算から求めたXANESスペクトルは、非常に良い一致を示した。この計算結果から、Cr(VI)イオンがSiイオンを置換して、Caイオン空孔を形成して固溶していると考えられる。

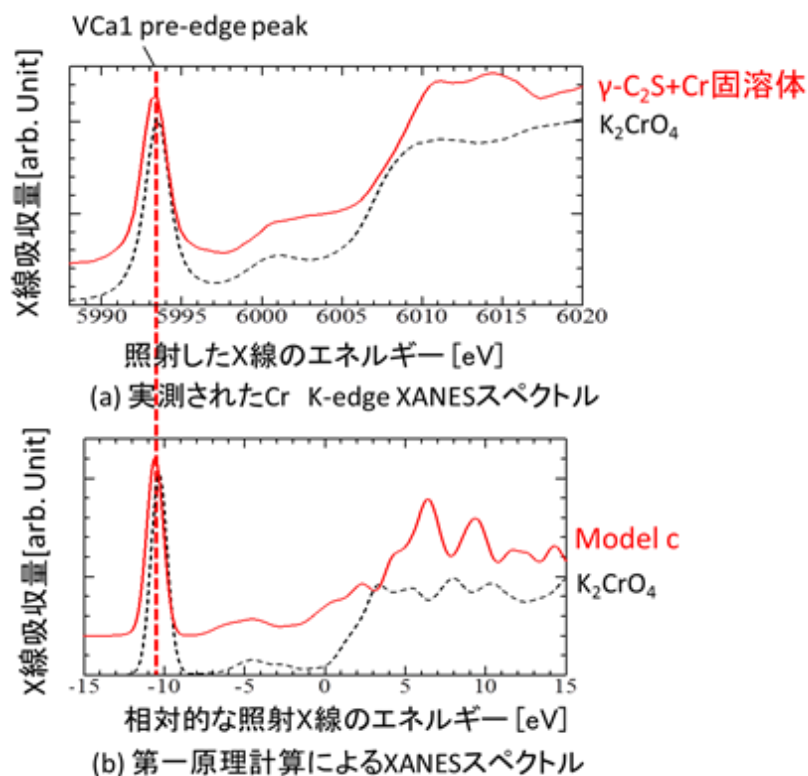


図1 γ - Ca_2SiO_4 +Cr 固溶体の Cr-K 吸収端近傍の XANES スペクトルの実測値(a)と構造モデルの第一原理計算から求めた XANES スペクトル(b)の比較